

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 18 645 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 18 645.2-51  
㉑ Anmeldetag: 27. 5. 94  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 12. 95

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
G 03 F 7/029  
G 03 F 7/028  
// C08L 33/02,35/00,  
C08K 5/56

DE 44 18 645 C 1

BEST AVAILABLE COPY

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Sun Chemical Corp., Fort Lee, N.J., US  
㉖ Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

㉗ Erfinder:  
Baumann, Harald, 06846 Dessau, DE; Timpe,  
Hans-Joachim, 37520 Osterode, DE; Herting,  
Hans-Peter, 37520 Osterode, DE

㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 42 17 495 A1  
US 49 59 297

㉙ Lichtempfindliches Gemisch und daraus herstellbares Aufzeichnungsmaterial

㉚ Es wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das ein Bindemittel, ein oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und ein oder mehrere im Bereich der Emission der Bestrahlungsquelle absorbierende Farbstoffe enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Initiator ein Initiatorsystem, bestehend aus einer Metallocenverbindung als Photoinitiator und einer Oniumverbindung enthält, die als Coinitiator fungiert. Das lichtempfindliche Gemisch zeichnet sich durch eine deutlich gesteigerte Lichtempfindlichkeit gegenüber den bekannten lichtempfindlichen Gemischen aus und eignet sich vor allem für Aufzeichnungsmaterialien, wie Druckplatten, die insbesondere auch durch Laserstrahlung im sichtbaren Bereich bebildert werden können.

DE 44 18 645 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Gemisch mit einem neuartigen Initiatorsystem aus einer Metall-  
ocenverbindung als Photoinitiator und einer als Coinitiator fungierenden Oniumverbindung. Die erfindungsge-  
mäßigen lichtempfindlichen Gemische finden insbesondere bei Druckplatten und in der Photoresisttechnik Ver-  
wendung.

Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstel-  
lung von lichtempfindlichen Materialien, wie z. B. Druckplatten verwendet. Speziell für neuere Anwendungen  
(z. B. Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im sichtbaren Spektralbe-  
reich benötigt, so daß die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es  
ebenfalls wichtig, daß Laser niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässi-  
ger sind als Laser hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfind-  
lichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

Es ist bekannt, daß man die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch  
Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von photoreduzierbaren Farbstoffen und Reduktionsmitteln,  
z. B. Aminen initiieren kann (US-A-3 097 096). Die EP-A-122 223 offenbart Photoinitiatoren und photopolymeri-  
sierbare Zusammensetzungen, die Metallocene enthalten. Durch den Einsatz solcher Metallocene konnte die  
Empfindlichkeit der photopolymerisierbaren Schicht erhöht und damit die notwendige Bestrahlungsdauer und  
die erforderliche Leistung der Strahlungsquelle verringert werden. Es wurde auch versucht, durch Einsatz von  
weiteren modifizierten Metallocenen, verbesserte Ergebnisse zu erhalten, so z. B. in der EP-A-401 165, der  
US-A-4 590 287, der EP-A-255 486, der EP-A-256 981 und der US-A-5 106 722.

Die DE-A-40 08 815 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine  
radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer  
photooxidierbaren Gruppe im Molekül und eine Metallocenverbindung als Photoinitiator enthält.

Um eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen, wurde versucht, die Metallocenverbindung  
gemeinsam mit einem Coinitiator einzusetzen. So offenbart die EP-B-269 573 flüssige Gemische von Photoinitia-  
toren, bei denen es sich um Lösungen von Titanocenverbindungen in flüssigen Photoinitiatoren vom Typ der  
 $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Aminoacetophenonderivate handelt. In der DE-A-38 32 032 wird ein photopolymerisierbares  
Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit minde-  
stens einer polymerisierbaren Gruppe, einen photoreduzierbaren Farbstoff, und als Initiator eine Metallocen-  
verbindung und einen Coinitiator enthält. Bei dem Coinitiator handelt es sich um eine durch Strahlung spaltbare  
Trihalogenmethylverbindung, die zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit dienen soll. Bevorzugt sind Verbin-  
dungen mit einem Triazinring im Grundkörper, der zwei Trihalogenmethylgruppen trägt.

Die DE-A-40 13 358 beschreibt ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists  
unter Verwendung von Metallocenverbindungen als Photoinitiator, durch das eine Verbesserung der Empfind-  
lichkeit erzielt werden soll.

In der US-A-3 717 558 sind Metallocene von Nebengruppenelementen in Kombination mit einem weiteren  
Photoinitiator, der eine aktivierte halogenhaltige Gruppe aufweist, für den Einsatz in photopolymerisierbaren  
Aufzeichnungsmaterialien beschrieben. Diese Initiatorkombinationen sind aber sehr sauerstoff- und hydroly-  
seempfindlich und dadurch für die Herstellung von Druckplatten und Resistmaterialien wenig geeignet.

Es ist auch bekannt, daß man eine Kombination aus speziellen Organometallverbindungen und Oniumsalzen  
in einem Härtungsmittel für polymerisierbare Zusammensetzungen einsetzen kann (US-A-5 086 086). Als Me-  
tallocenverbindung werden hier Organometallverbindungen eingesetzt, deren wesentliches Merkmal darin  
besteht, daß mindestens eine Metall-Metall-Sigma-Bindung vorhanden ist, d. h., daß mindestens zwei Über-  
gangsmetallatome in einem Komplex vorliegen. Die Härtungsmittel von US-A-5 086 086 werden nicht gemein-  
sam mit Farbstoffen zur lichtinduzierten Polymerisation eingesetzt.

Die US-A-4 971 892 offenbart photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die insbesondere für Druckplat-  
ten geeignet sind, und die gegenüber sichtbarem Licht eine hohe Empfindlichkeit aufweisen sollen. Diese  
photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten als Initiatorsystem für die radikalische Polymerisation  
einen Initiator ausgewählt aus Diaryliodoniumsalzen, halogenierten Triazinen und Triarylsulfoniumsalzen sowie  
einen speziellen Merocyaninfarbstoff.

Die US-A-4 959 297 betrifft photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein Vinylmonomer,  
das zur Radikalpolymerisation befähigt ist, ein Photoinitiator-System, ein Diaryliodoniumsalz, ein Pigment, eine  
oder mehrere elektronenschiebende Verbindungen und Hilfsstoffe enthalten.

Schließlich offenbart DE-A-42 17 495 ein photopolymerisierbares Gemisch und ein daraus hergestelltes Auf-  
zeichnungsmaterial.

Obwohl bereits Fortschritte bei der Steigerung der Lichtempfindlichkeit von photopolymerisierbaren Gemi-  
schen erzielt wurden, besteht weiterhin ein Bedürfnis nach Gemischen mit noch weiter verbesserten Eigenschaf-  
ten, insbesondere einer gesteigerten Lichtempfindlichkeit.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, neue photopolymerisierbare Gemische zur Verfügung zu stellen, die  
gegenüber den im Stand der Technik bekannten Gemischen verbesserte Eigenschaften, insbesondere eine  
verbesserte Lichtempfindlichkeit aufweisen und die sich zur Herstellung von Druckplatten hoher Auflagenlei-  
stung und von Photoresists mit hoher Resistenz gegen Verarbeitungslösungen im gehärteten Zustand eignen, die  
eine einfache und damit wirtschaftliche Zusammensetzung aufweisen und die eine gute thermische Lagerstabi-  
lität zeigen.

Diese Aufgabe wird durch ein lichtempfindliches Gemisch gelöst, das als Hauptbestandteile

a) ein Bindemittel,

- b) eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe,  
 c) einen oder mehrere im Bereich von 250 nm bis 700 nm absorbierende Farbstoffe enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin

- d) mindestens eine Metallocenverbindung die als Zentralatom ein Metall aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems aufweist und  
 e) mindestens eine Oniumverbindung enthält.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch auf einen Schichtträger aufgebracht ist.

Die verwendbaren Bindemittel unterliegen keiner besonderen Beschränkung und können vom Fachmann in an sich bekannter Weise für die einzelnen Anwendungen ausgewählt werden. Bevorzugt sind wasserunlösliche und im wäßrig-alkalischen Medium lösliche Oligomere oder Polymere, wie sie beispielsweise in der DE-A-40 08 815 offenbart werden. Besonders bevorzugt sind Carboxylgruppen enthaltende Bindemittel, z. B. Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und/oder deren ungesättigten Homologen, wie Crotonsäure, Copolymerisate des Maleinsäureanhydrids oder seiner Halbesten, Umsetzungsprodukte von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren mit Dicarbonsäureanhydriden sowie deren Gemische.

Auch polymerisierbare Verbindungen, die für die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische verwendet werden können, sind im Stand der Technik bekannt und können vom Fachmann aufgrund seines Fachwissens für die gewünschte Verwendungsart der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische gewählt werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete polymerisierbare Verbindungen sind z. B. in der EP-A-445 624, der US-A-2 760 863 und der US-A-3 060 023 beschrieben. Insbesondere die EP-A-445 624 gibt eine gute Zusammenstellung polymerisierbarer Verbindungen, die in den lichtempfindlichen Gemischen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können (siehe z. B. Seite 4, Zeile 17 bis Seite 7, Zeile 14).

Am meisten bevorzugt sind polymerisierbare Verbindungen, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen enthalten.

Bei den in den erfindungsgemäßen Gemischen einsetzbaren Farbstoffen handelt es sich um die in diesem Gebiet der Technik bekannten Farbstoffe, die auch in der EP-A-445 624 genannt sind. Geeignete Farbstoffe sind somit insbesondere Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridin-farbstoffe. Geeignete Xanthen- und Thiazinfarbstoffe sind z. B. in der EP-A-287 817 beschrieben, geeignete Benzoxanthen- und Benzothioxanthenfarbstoffe sind in der DE-A-20 25 291 und der EP-A-321 828 beschrieben. Als Porphyrinfarbstoff ist z. B. Hämatoporphyrin und als Acridinfarbstoff z. B. Acriflaviniumchlorid-Hydrochlorid geeignet. Beispiele für Xanthenfarbstoffe sind Eosin B, Eosin J, Eosin alkoholöslich, Cyanosin, Bengalrosa, Erythrosin, 2,3,7-Trihydroxy-9-phenylxanthen-6-on und Phodamin-6 G. Beispiele für Thiazinfarbstoffe sind Thionin, Azur A und Azur C. Beispiele für Pyroninfarbstoffe sind Pyronin B und Pyronin GY. Besonders bevorzugt sind Farbstoffe vom Typ der Triarylmethan-, Diarylmethan-, Xanthen-, Thioxanthen-, Thiazin-, Pyrazin-, Pyronin-, Aza[18]annulen-, Acridin- oder Polymethinfarbstoffe.

Die Menge des photoreduzierbaren Farbstoffs liegt bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 30, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die nicht-flüchtigen Anteile des Gemisches.

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit enthält das lichtempfindliche Gemisch erfindungsgemäß ein Initiatorsystem bestehend aus einer Metallocenverbindung, die als Photoinitiator wirkt und einer Oniumverbindung, die als Coinitiator fungiert. Für die vorliegende Erfindung hervorragend geeignete Metallocene sind beispielsweise in der EP-A-122 223 als Titanocene offenbart. Erfindungsgemäß bevorzugt ist jedoch außer der Verwendung von Titan als Zentralatom des Metallocens auch die Verwendung von Zirkon als Zentralatom.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Metallocene sind entweder käuflich erhältlich, wie z. B. das Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]-titan (CGI 784 der Firma Ciba-Geigy), das eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verbindung darstellt, oder können nach dem im Stand der Technik, z. B. in der EP-A-122 223, beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere Metallocene, die als Photoinitiatoren bekannt sind, werden z. B. in der US-A-3 717 558, der US-A 4 590 287 und der US-A-5 106 722 beschrieben. Metallocene von Elementen der IV. Nebengruppe des Periodensystems insbesondere von Verbindungen des Titans und Zirkons werden außer in der EP-A-122 223 auch in zahlreichen weiteren Druckschriften, wie in der EP-A-119 162, der EP-A-186 626, der EP-A- 242 330, der EP-A-255 486, der EP-A-256 981 und der EP-A-269 573 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind Metallocenverbindungen, die als Zentralatom ein Titan- oder Zirkonatom enthalten und die ferner vier aromatische Liganden aufweisen. Insbesondere bevorzugt sind solche Metallocenverbindungen, bei denen zwei Liganden gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienylreste und zwei Liganden substituierte Phenylreste darstellen. Am meisten bevorzugt ist eine Metallocenverbindung, bei der die substituierten Phenylreste Halogenatome enthalten. Bevorzugt sind auch Phenylgruppen, die in o-Stellung zumindest ein Fluoratom enthalten und im übrigen durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder eine gegebenenfalls veretherte oder veresterte Polyoxyalkylengruppe substituiert sein können. Die Polyoxyalkylengruppe hat im allgemeinen 1 bis 6 Oxyalkyleneinheiten.

Geeignete Oniumsalze sind beispielsweise in der US-A-5 086 086 genannt. Von den dort genannten möglichen Oniumsalzen sind Iodonium-, Sulfonium-, Phosphonium, N-substituierte N-heterocyclische Oniumsalze oder Diazoniumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein Diaryliodoniumsalz oder ein N-Alkoxy-pyridiniumsalz. Die Wahl des Gegenions des Oniumsalzes ist nicht besonders kritisch. Als spezielle Oniumsalze seien beispielhaft 4,4'-Dicumyliodonium-chlorid, N-Methoxy- $\alpha$ -picolinium-p-toluolsulfonat, 4-Methoxybenzendiazonium-tetrafluoroborat, 4,4'-Bis-dodecylphenyliodonium-hexafluorophosphat, 2-Cyanoethyl-triphenylphosphonium-

chlorid und Bis-[4-diphenylsulfoniophenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat (Degacure KI85, der Firma Degussa) genannt.

Bevorzugt enthält das Gemisch

- 5 a) etwa 5 bis 90 Gew.-% Bindemittel,  
b) etwa 5 bis 90 Gew.-% polymerisierbare Verbindungen  
c) etwa 0,01 bis 20 Gew.-% Farbstoffe,  
d) etwa 0,05 bis 20 Gew.-% Metallocenverbindung und  
e) etwa 0,05 bis 20 Gew.-% Oniumverbindung.

10 Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt und weiter verarbeitet werden.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Gemische für Aufzeichnungsschichten bei der Herstellung von Flachdruckplatten und in der Photoresisttechnik verwendet. Als Schichtträger für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial sind in diesem Fall z. B. Aluminium-, Stahl-, Zink-, Kupfer- und Kunststoffolien zu nennen, z. B. aus Polyethylenterephthalat oder Celluloseacetat sowie Siebdruckträger wie Perlongaze. Es ist in vielen Fällen günstig, die Trägeroberfläche einer mechanischen oder chemischen Vorbehandlung zu unterwerfen, wodurch die Haftung der Schicht eingestellt werden kann, die lithographischen Eigenschaften der Trägeroberfläche verbessert werden können oder das Reflexionsvermögen des Trägers im aktinischen Bereich der

20 Kopierschicht herabgesetzt wird (Lichthofschutz).  
Die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise wie in der EP-A-445 624 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die Schichtbestandteile in einem Lösungsmittel aufgenommen und die Lösung bzw. Dispersion durch Gießen, Sprühen, Tauchen, Auftrag mit Walzen usw. auf den vorgesehenen Träger aufgebracht und anschließend getrocknet. Die verwendbaren Lichtquellen sind nicht besonders beschränkt, als Beispiele können Röhrenlampen, Xenon-Impuls Lampen, metallhalogenid-dotierte Hochdruck-Quecksilberdampflampen und Kohlenbogenlampen genannt werden. Auch das Belichten in üblichen Projektions- und Vergrößerungsgeräten unter dem Licht einer Metallfadenlampe oder Kontaktbelichtung mit gewöhnlichen Glühlampen ist möglich. Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemische und diese enthaltenden Aufzeichnungsmaterialien sind besonders für die Belichtung mit Laser geeignet, beispielsweise mit Argonionen-, Kryptonionen-, Farbstoff-, Helium-, Cadmium- oder Heliumneonlaser. Die Durchführung der Belichtung mit Laser ist dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise ist das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial und damit die photopolymerisierbare Schicht durch eine lichtdurchlässige sauerstoffsperrende und im Entwickler lösliche Schicht geschützt. Geeignete Schichten bestehen beispielsweise aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine usw. Die Dicke dieser Schutzschichten liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 0,2 bis 5 µm.

Es ist jedoch auch möglich, einen selbsttragenden Deckfilm der vor der Entwicklung der Kopierschicht abgezogen wird, zu verwenden. In diesem Fall sind beispielsweise Polyesterfilme geeignet.

Die Lichtempfindlichkeit der Schicht kann durch ein kurzzeitiges Erwärmen auf 60 bis 180°C vor der wäßrig alkalischen Entwicklung gesteigert werden. Die Erwärmung erfolgt nach dem Belichten und erhöht die Vernetzung der Schicht.

Die Entwicklung kann mit organischen Lösungsmitteln, bevorzugt allerdings mit einer schwach alkalischen wäßrigen Lösung erfolgen. Bei der Entwicklung werden die unbelichteten Anteile der Schicht entfernt und die belichteten Bereiche der Kopierschicht bleiben auf dem Träger. Wäßrige Entwicklerlösungen können einen geringen Anteil an mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln enthalten. Weitere bekannte Zusätze, wie Netzmittel, Farbstoffe, Salze können ebenfalls enthalten sein.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei stehen Teile für Gewichtsteile. Alle Operationen wurden unter rotem Licht vorgenommen.

#### Beispiel 1

50 Als Basismaterial für die Druckplatten wurde elektrochemisch aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminium verwendet. Die Oxidschichtdicke beträgt 3,2 g/m<sup>2</sup>. Die Oxidschicht wurde mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure behandelt. Das so hergestellte Basismaterial wurde mit einer Lösung folgender Zusammensetzung mit einer Rakelbeschichtungsmaschine überzogen:

- 55 4,83 Teile eines Terpolymeren hergestellt durch Polymerisation von 476 Teilen Styrol, 476 Teilen Methylmethacrylat und 106 Teilen Methacrylsäure  
1,22 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
7,44 Teile einer 80-%igen Methyl ethylketon-Lösung eines Urethanacrylates hergestellt durch Reaktion von  
60 1-Methyl-2,4-bis(isocyanato)-benzol [Desmodur N100 (Fa. Bayer)] mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittri-acrylat mit einem Doppelbindungsgehalt von 0,5 Doppelbindungen/100 g bei vollständigem Umsatz der Isocyanatgruppen  
1,94 Teile des Acrylharzes Ioncryl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150) (Copolymeres aus Acrylsäure und Acrylaten mit einer Säurezahl von 150)  
65 0,1 Teile Ethyleosin  
0,35 Teile 4,4'-Dicumylidonium-chlorid  
0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
60 Teile Methyl ethylketon

52,5 Teile Methyglykol  
37,5 Teile Methanol.

Die Platten wurden in einem Umlufttrockenschrank bei 95°C 5 min getrocknet. Das gravimetrisch ermittelte Trockenschichtgewicht lag bei 1,8 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde in analoger Weise eine Sauerstoffspererschicht von 1,7 g/m<sup>2</sup> Trockenschichtgewicht durch Beschichten mit einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht: 5

50 Teile Polyvinylalkohol (Airvol 203 der Fa. Airproducts; 12% Restacetylgruppen)  
270 Teile Wasser.

Die Trocknung erfolgte ebenfalls 5 min bei 95°C. Die so hergestellten Platten wurden in einem Vakuumkopierrahmen mit 4 Wolframglühlampen (jeweils 200 W) im Abstand von 90 cm belichtet. Als Belichtungsvorlage diente ein 13-stufiger Graukeil beginnend mit der Dichte 0,15 und mit einem Dichteinkrement von 0,15. Unmittelbar im Anschluß an die Belichtung wurden die Platten 1 min auf 95°C zur Verstärkung der abgelaufenen Photopolymerisation erwärmt. Die Platten wurden in einem Entwickler folgender Zusammensetzung 30 sec entwickelt: 10 15

3,4 Teile Rewopol NLSS 28 (Fa. REWO) (30%ige Lösung von Natriumlaurylsulfat in Wasser)  
1,8 Teile 2-Phenoxyethanol  
1,1 Teile Diethanolamin  
1,0 Teile Texapon 842 (Fa. Henkel) (42%ige Lösung von Octylsulfat in Wasser)  
0,6 Teile Nekal BX Paste (BASF) (Natriumsalz einer Alkyl-naphthalinsulfonsäure)  
0,2 Teile 4-Toluolsulfonsäure  
91,9 Teile Wasser.

Anschließend wird die Entwicklerlösung nochmals 30 sec mit einem Tampoon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verbleiben die belichteten Teile auf der Platte. Nach Einschwärzen erhält man die in Tabelle I angegebenen Keilstufen auf der Platte. Zur Testung der Druckeigenschaften der Platte wird diese nach der Entwicklung und Wasserspülung mit einer wäßrigen Lösung von 0,5-%iger Phosphorsäure und 6-%igem Gummi arabicum abgerieben. Mit der so hergestellten Platte wurden in einer Bogenoffset-Maschine unter normalen Druckbedingungen 100 000 Kopien hergestellt. Die Qualität war gut und die Platten hätten weiter gedruckt werden können. 25 30

#### Beispiel 2

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,75 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde: 35

3,22 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
0,81 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
4,96 Teile einer 80%-igen Methyläthylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
1,29 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
0,097 Teile Ethyleosin  
0,35 Teile N-Methoxy- $\alpha$ -picolinium-p-toluolsulfonat  
0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
40 Teile Methyläthylketon  
35 Teile Methylglykol  
25 Teile Methanol.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1. 50

#### Beispiel 3

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,9 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde: 55

3,22 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
0,81 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
4,96 Teile einer 80%-igen Methyläthylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
1,29 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
0,097 Teile Rhodamin 6G  
0,35 Teile N-Methoxy-pyridinium-p-toluolsulfonat  
0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
40 Teile Methyläthylketon  
35 Teile Methylglykol  
25 Teile Methanol.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

5

## Beispiel 4

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,7 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

- 10 6,05 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 1,52 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 9,32 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 2,4 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,18 Teile Ethyleosin  
 15 0,66 Teile 4-Methoxybenzendiazonium-tetrafluorborat  
 0,47 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 75 Teile Methylethylketon  
 66 Teile Methylglykol  
 47 Teile Methanol.

20

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

25

## Beispiel 5

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,85 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

- 30 3,02 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 0,75 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 4,65 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,2 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,09 Teile Ethyleosin  
 35 0,45 Teile 4,4'-Bis-dodecylphenyliodonium-hexafluorophosphat  
 0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 38 Teile Methylethylketon  
 33 Teile Methylglykol  
 24 Teile Methanol.

40

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

45

## Beispiel 6

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,8 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

- 50 4,83 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 1,22 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 7,44 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,94 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,1 Teile Rhodamin 6G  
 55 0,45 Teile 2-Cyanoethyl-triphenylphosphonium-chlorid  
 0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 60 Teile Methylethylketon  
 52,5 Teile Methylglykol  
 37,5 Teile Methanol.

60

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

65

## Beispiel 7

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,9 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

4,83 Teile Terpolymeren aus 10 Teilen Styrol, 60 Teilen n-Hexylmethacrylat und 30 Teilen Methacrylsäure  
 1,22 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 7,44 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,94 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,1 Teile Rhodamin B 5  
 0,45 Teile 4,4'-Bis-dodecylphenyliodonium-hexafluorophosphat  
 0,25 Teile Dicyclopentadienyl-bis-pentafluorphenyl-zirkon  
 60 Teile Methylethylketon  
 52,5 Teile Methylglykol  
 37,5 Teile Methanol. 10

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1. 15

#### Beispiel 8

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,9 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde: 20

3,05 Teile Methylmethacrylat-Copolymer ELVACITE 2670 (Fa. DuPont, Säurezahl = 74)  
 0,81 Teile Dimethylolpropanetetraacrylat  
 4,96 Teile Hexafunktionelles Urethanacrylat Actilane 110 (Fa. Akcros Chemicals) (Hexafunktionelles aminmodifiziertes Urethanacrylat mittleren Molekulargewichts)  
 1,29 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150) 25  
 0,12 Teile Methyleosin  
 0,35 Teile Bis[4-diphenylsulfonio]-phenylsulfid-bis-hexafluorophosphat (Degacure KI85, Fa. Degussa)  
 0,22 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-(pentafluorphenyl)titan  
 60 Teile Methylethylketon  
 52,5 Teile Methylglykol 30  
 37,5 Teile Methanol.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1. 35

#### Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,8 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde: 40

4,83 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 1,22 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 7,44 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,94 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150) 45  
 0,1 Teile Ethyleosin  
 0,45 Teile 2-(4-Methoxynaphth-1-yl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin  
 0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 60 Teile Methylethylketon  
 52,5 Teile Methylglykol 50  
 37,5 Teile Methanol.

Diese Zusammensetzung entspricht einer Zusammensetzung nach dem Stand der Technik, wie er in der DE-A-38 32 032 offenbart wird.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckauflage betrug 90 000 Überrollungen. 55

#### Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,8 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde: 60

4,83 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 1,22 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 7,44 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,94 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,1 Teile Ethyleosin  
 0,45 Teile 2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin 65

0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 60 Teile Methylethylketon  
 52,5 Teile Methylglykol  
 37,5 Teile Methanol.

5

Diese Zusammensetzung entspricht einer Zusammensetzung nach dem Stand der Technik, wie er in der DE-A-38 32 032 offenbart wird.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckauflage betrug 90 000 Überrollungen.

10

#### Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,8 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

15

3,22 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 0,81 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 4,96 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,3 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,97 Teile Ethyleosin  
 0,20 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 40 Teile Methylethylketon  
 35 Teile Methylglykol  
 25 Teile Methanol.

20

Diese Zusammensetzung entspricht einer Zusammensetzung nach dem Stand der Technik, wie er in der US-A-5 106 722 offenbart wird.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

25

#### Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,75 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

35

3,22 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure  
 0,81 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 4,96 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,3 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,33 Teile 4,4'-Dicumyliodonium-chlorid  
 0,97 Teile Ethyleosin  
 40 Teile Methylethylketon  
 35 Teile Methylglykol  
 25 Teile Methanol.

40

Diese Zusammensetzung entspricht im wesentlichen einer Zusammensetzung nach dem Stand der Technik, wie er in der US-A-4 971 892 offenbart wird.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

45

#### Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 1 angegebene Schichtträger wurde unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht folgender Zusammensetzung überzogen, so daß ein Schichtgewicht von 1,85 g/cm<sup>2</sup> erhalten wurde:

55

3,22 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymeren aus Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure.  
 0,81 Teile Dipentaerythritolpentaacrylat  
 4,96 Teile einer 80-%igen Methylethylketon-Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten Urethanacrylates  
 1,29 Teile des Acrylharzes Ioncyl 683 der Fa. Johnson Polymer (Säurezahl 150)  
 0,35 Teile 4,4'-Dicumyliodonium-chlorid  
 0,25 Teile Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titan (CGI 784 der Fa. Ciba-Geigy)  
 40 Teile Methylethylketon  
 35 Teile Methylglykol  
 25 Teile Methanol.

60

Diese Zusammensetzung entspricht im wesentlichen einer Zusammensetzung nach dem Stand der Technik,



wie z. B. in der US-A-5 086 086 oder der US-A-5 147 900 offenbart, wobei jedoch statt der dort verwendeten Organometallverbindungen, mit denen eine Herstellung von Druckplatten erfolglos blieb, ein erfindungsgemäß eingesetztes Metallocen verwendet wurde.

Nach Auftragen einer Polyvinylalkoholschicht und der Entwicklung der Platte wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die in Tabelle I angegebene Keilstufenzahl erhalten. Die Druckresultate entsprechen denen von Beispiel 1.

Tabelle I

Beispiel-Nummer	Belichtungszeit (Sekunden)	Anzahl erhaltener Keilstufen	
1	30	6	15
2	40	5	
3	30	4	
4	40	5	20
5	30	6	
6	50	5	
7	40	3	25
8	40	4	
9 (Vergl.-Bsp.)	40	3	
10 (Vergl.-Bsp.)	120	2	30
11 (Vergl.-Bsp.)	120	4	
12 (Vergl.-Bsp.)	240	4	
13 (Vergl.-Bsp.)	120	4	35

## Patentansprüche

1. Lichtempfindliches Gemisch, das
  - a) ein Bindemittel
  - b) eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und
  - c) einen oder mehrere im Bereich von 250 nm bis 700 nm absorbierende Farbstoffe enthält,
 dadurch gekennzeichnet, daß es als Initiatorsystem
  - d) mindestens eine Metallocenverbindung, die als Zentralatom ein Metall aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems aufweist und
  - e) mindestens eine Oniumverbindung enthält.
2. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die Metallocenverbindung als Zentralatom Titan oder Zirkon sowie vier aromatische Liganden enthält.
3. Gemisch nach Anspruch 2, bei dem zwei Liganden gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienylreste und zwei Liganden substituierte Phenylreste darstellen.
4. Gemisch nach Anspruch 3, bei dem die Phenylreste der Metallocenverbindungen mit mindestens einem Halogenatom substituiert sind.
5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die polymerisierbaren Verbindungen radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen enthalten.
6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Farbstoffe vom Typ der Triarylmethan-, Diarylmethan-, Xanthen-, Thioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Pyrazin-, Aza[18]annulen-, Acridin- oder Polymethinfarbstoffe sind.
7. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem als Oniumverbindungen Iodonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, N-substituierte N-heterocyclische Oniumsalze oder Diazoniumsalze verwendet werden.
8. Gemisch nach Anspruch 7, bei dem die Oniumverbindung ein Diaryliodoniumsalz oder ein N-Alkoxy-pyridiniumsalz ist.
9. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das Bindemittel ein wasserunlösliches und im wäßrig-alkalischen Medium lösliches Oligomeres oder Polymeres darstellt.
10. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, das
  - a) 5 bis 90 Gew.-% Bindemittel,

- b) 5 bis 90 Gew.-% polymerisierbare Verbindungen,
- c) 0,01 bis 20 Gew.-% Farbstoffe,
- d) 0,05 bis 20 Gew.-% Metallocenverbindung sowie
- e) 0,05 bis 20 Gew.-% Oniumverbindung

5 enthält.

11. Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem das Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf einem Schichtträger aufgebracht ist.

12. Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11, das auf der photopolymerisierbaren Schicht eine lichtdurchlässige, sauerstoffsperrende und im Entwickler lösliche Schicht aufweist.

10 13. Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11 oder 12, dessen Lichtempfindlichkeit durch kurzzeitiges Erwärmen auf 60 bis 180°C vor der wäßrig-alkalischen Entwicklung gesteigert worden ist.

14. Verwendung eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 11 bis 13 als Druckplatten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**